# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004782

International filing date: 17 March 2005 (17.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-143430

Filing date: 13 May 2004 (13.05.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 28 April 2005 (28.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



# 日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application: 2004年 5月13日

出 願 番 号

 Application Number:
 特願2004-143430

バリ条約による外国への出願 に用いる優先権の主張の基礎 となる出願の国コードと出願 番号

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is

JP2004-143430

出 願 人

松下電器産業株式会社

Applicant(s):

2005年 4月13日

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office **小 リ** 



【書類名】 特許願 【整理番号】 2205050148 【あて先】 特許庁長官殿 【国際特許分類】 H01M 12/06【発明者】 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内 【氏名】 島村 治成 【発明者】 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内 【氏名】 高村 侯志 【発明者】 【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内 【氏名】 小柴 信晴 【特許出願人】 【識別番号】 000005821 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社 【代理人】 【識別番号】 100072431 【弁理士】 【氏名又は名称】 石井 和郎 【選任した代理人】 【識別番号】 100117972 【弁理士】 【氏名又は名称】 河 崎 眞一 【選任した代理人】 【識別番号】 100129632 【弁理士】 【氏名又は名称】 仲 晃一 【手数料の表示】 【予納台帳番号】 066936 【納付金額】 16,000円 【提出物件の目録】 【物件名】 特許請求の範囲 【物件名】 明細書 【物件名】 図面 1 【物件名】 要約書

【包括委任状番号】

0 4 0 2 0 3 3

# 【書類名】特許請求の範囲

# 【請求項1】

少なくともアルミニウムを含有した亜鉛合金を活物質として含む負極、アルカリ電解液、および正極を備え、前記アルカリ電解液が、LiOHとアルミニウム化合物が添加されているKOH水溶液からなることを特徴とするアルカリ電池。

# 【請求項2】

負極合剤中における、LiOHおよびアルミニウム化合物の添加量は、それぞれ負極合剤に対して $0.1 \sim 2 w t \%$ の範囲および $0.01 \sim 2 w t \%$ の範囲である請求項1記載のアルカリ電池。

# 【請求項3】

負極の合剤中における、亜鉛合金に対するアルカリ電解液の重量比率は、0.1~2の 範囲である請求項1または2記載のアルカリ電池。 【書類名】明細書

【発明の名称】アルカリ電池

【技術分野】

 $[0\ 0\ 0\ 1\ ]$ 

本発明は、アルカリ乾電池、空気電池などのアルカリ電池に関するもので、特にそのアルカリ電解液を改良してガス発生の防止とハイレート放電特性の向上を図るものである。

# 【背景技術】

[00002]

従来から負極活物質に亜鉛または亜鉛合金を用いたアルカリ電池では、前記活物質がアルカリ電解液中で腐食し、水素ガスが発生するという問題があった。そして、このガスが電池内部に蓄積すると、電池内圧が上昇し、電解液が外部へ漏洩するという不都合があった。

[0003]

この問題を解決するために種々の技術が検討されている。特許文献1には、水酸化リチウムを電解液中に含有させることで、活物質粉末の表面と電解液との反応性を低下させてガス発生量を低減することが開示されている。

【特許文献1】特開平2000-82503号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

 $[0\ 0\ 0\ 4\ ]$ 

しかしながら、少なくともアルミニウムを含有する亜鉛合金は、アルカリ電解液にLiOHを添加しても、アルミニウムの電解液への溶出が大きく、LiOH添加による亜鉛のガス発生を抑制する効果を発揮させず、電池の高率放電特性が低下するという問題があった。つまりLiOHを添加しても、放電時に生成されるZn(OH) $_4^{2-}$ が活物質表面で不働態膜に変化することを抑えることができず、不働態被膜による抵抗の増加となって放電、とくにハイレート放電特性が著しく低下する。

【課題を解決するための手段】

[0005]

上記の課題を解決するために、本発明は、少なくともアルミニウムを含有した亜鉛合金を活物質として含む負極、アルカリ電解液、および正極を備えたアルカリ電池において、前記アルカリ電解液がLiOHとアルミニウム化合物が添加されているKOH水溶液からなることを特徴とするものである。

[0006]

この構成により、負極活物質中からアルミニウムが電解液中に溶出することを抑制することができ、したがって水素発生の抑制により、電解液中のLiOHによる放電により生成される $Zn(OH)_4^{2-}$ のZnOへの活物質表面上の析出を防止する効果を発揮させることができる。これによって、電池の放電特性、とくにハイレート放電特性を向上させることができる。

 $[0\ 0\ 0\ 7]$ 

負極合剤中におけるLiOHおよびアルミニウム化合物の添加量は、負極合剤全体量に対して、それぞれ0.lw t %未満および0.0lw t %未満であると、亜鉛合金中からのアルミニウムの溶出を抑止する効果がなく、LiOH添加による効果の発揮が期待できない。また、LiOHおよびアルミニウム化合物の添加量が、負極合剤全体量に対して、共に2w t %を超えると、二酸化炭素等の影響により、管理状況により電解液のp Hをロット間で一定に保つことが困難になってくる。

[0008]

そこで、LiOHやアルミニウム化合物の添加効果を発揮させ、電池の放電特性、とくにハイレート放電特性を向上させためには、LiOHおよびアルミニウム化合物の添加量が、それぞれ負極合剤全体に対して $0.1\sim2$  w t %の範囲および $0.01\sim2$  w t %の範囲であることが好ましい。

# [0009]

さらに、活物質である亜鉛合金の重量に対する電解液の重量の比率を0.1より小さくすると、前記亜鉛合金の周囲の $Zn(OH)_4^2$ の濃度が急激に上昇し、添加効果が現れず、電池の高率放電特性は低下する。また、この比率を2より大きくすると、負極合剤中で電解液の占める割合が大きくなりすぎる結果、負極合剤中の活物質粉末の量が減り、電池容量の低下させてしまう。そこで、負極の合剤中における、亜鉛合金に対するアルカリ電解液の重量比率は、 $0.1\sim2$ の範囲であることが好ましい。

#### $[0 \ 0 \ 1 \ 0]$

亜鉛合金の組成としては、アルミニウム以外に、水素過電圧の大きなビスマス、インジウム、カルシウム、錫、および鉛からなる群より選択される元素を含有させれば、さらなるガス発生を抑制する効果がある。

# $[0\ 0\ 1\ 1]$

また、添加されるアルミニウム化合物としては、例えば $A1(OH)_3$ やアルミン酸塩が挙げれられるが、それ以外の化合物でも良い。電解液中ではアルミン酸イオン( $A1(OH)_4(H_2O)_2$ 、 $A1(OH)_6(H_2O)_3$ -等)として存在すると考えられる。

## 【発明の効果】

# $[0\ 0\ 1\ 2]$

本発明によれば、亜鉛合金と電解液との関係を最適にできて、電池の耐漏液性と高率放電特性の両特性を向上させることができる。

# 【発明を実施するための最良の形態】

# $[0\ 0\ 1\ 3\ ]$

以下、本発明の実施の形態を、図面を参照しながら説明する。

## 実施の形態1

アルカリ乾電池の構成について、一部を断面にした正面図を示す図1を用いて説明する

電池ケース1の内部には、短筒状のペレット形状に成形された正極合剤2、セバレータ4およびゲル状負極3が収容されている。電池ケース1は、内面にニッケルメッキが施された鋼のケースなどを用いることができる。電池ケース1の内面には、複数個の正極合剤2が密着した状態で収容されている。正極合剤2のさらに内側にはセバレータ4が配され、さらにその内側にゲル状負極3が充填されている。

#### $[0\ 0\ 1\ 4\ ]$

正極合剤2は次のようにして作製される。まず、二酸化マンガンと黒鉛と電解液とを、重量比90:6:1の割合で混合し、得られた混合物を充分に撹拌した後にフレーク状に圧縮成形する。ついで、フレーク状の正極合剤を粉砕して顆粒状の正極合剤とし、顆粒状の正極合剤を篩によって分級し、10~100メッシュの顆粒を中空円筒形に加圧成形してペレット状の正極合剤2を得る。4個の正極合剤2を電池ケース1内に挿入し、加圧治具によって正極合剤2を再成形して電池ケース1の内壁に密着させる。

#### $[0\ 0\ 1\ 5]$

#### $[0\ 0\ 1\ 6\ ]$

続いて、負極集電子6をゲル状負極3の中央に差し込む。負極集電子6には、ガスケット5および負極端子を兼ねる底板7を一体に組み合わせてある。そして、電池ケース1の

開口端部を、ガスケット5の端部を介して、底板7の周縁部にかしめつけ、電池ケース1の開口部を封口する。最後に、外装ラベル8で電池ケース1の外表面を被覆する。

# $[0\ 0\ 1\ 7\ ]$

電解液としては、KOHを水に溶解したアルカリ電解液を用いる。アルカリ電解液のKOH濃度は、30wt%から45wt%である。電解液中には、亜鉛の自己放電を抑制するためにZnOを溶解させてもよく、その溶解量は各アルカリ濃度に対し、飽和するまでの範囲である。電解液には、水素ガスの発生を抑制するために、有機防食剤を溶解させても良い。

# [0018]

有機防食剤は、水素発生を抑制するものであれば何でもよく、例えば、フルオロアルキルポリオキシエチレン(商品名:サーフロン#S-161)等が挙げられる。また、電解液がゲル化状態であっても良い。ゲル化剤は、アルカリ電解液とゲル化するものであれば、何でもよく、ポリアクリル酸ナトリウム以外に、例えば、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ソーダ、キトサンゲル、またはそれらをベースに重合反応、架橋度、分子量を変化させたもの等が挙げられる。

#### $[0\ 0\ 1\ 9\ ]$

亜鉛合金の形状は、粉末、その粉末を焼成した多孔体、または板等が有効である。亜鉛合金粉末は、各元素組成の所定量を原料にアトマイズ法を用いて合成し、それを分級して得られる。亜鉛合金中のZn以外の元素としては、A1、またはA1に加えてBi、In、Ca、Sn、およびPb からなる群より選択される少なくとも1つが挙げられる。亜鉛合金中のZn以外の元素の適当な含有量は、Z0~S000Pp mである。

## [0020]

亜鉛合金粉末を焼成した多孔体亜鉛合金の作製方法としては、亜鉛合金粉末をペレット状に成形した後、またはホットプレスで、還元雰囲気中において350~500℃の範囲内で焼成して作製する。

板状の亜鉛合金は、塊状の亜鉛合金をロールプレス等を用いて、板状とする。この板の厚みは、電池ケースに合わせて調整され、任意である。板の表面は、平滑なもの、パンチィング加工して凹凸を有するもの、さらには表裏に貫通する開孔を有するものなどである

#### $[0\ 0\ 2\ 1\ ]$

#### 実施の形態 2

空気電池の構成について、図2を用いて説明する。図2は空気電池の一部を断面にした 正面図である。

11は正極端子を兼ねるケースであり、底部にはセパレータ12、空気極13および撥水膜14が収容されている。これらの下方には空気拡散紙15を収納するための空気拡散室16を有する。撥水膜14は、空気極13への酸素供給と電解液の電池外部への漏液を防止する。空気拡散紙15は、ケース11の底面に設けられた空気孔17からケース内へ導入される空気を均一に拡散させる。

#### [0022]

負極端子を兼ねる封口板18は、亜鉛からなる負極19を収容し、周縁部にはリング状の絶縁ガスケット20を装着している。この封口板をケース11に組み合わせ、ケース11の端部を絶縁ガスケット20を介して封口板に締め付けることにより発電要素を密封する。ケースの外底面に貼付されたシール紙21は、電池未使用時に空気孔17を封じて空気の侵入を遮断し、自己放電による電池の劣化を防止するためのものである。空気極13は、二酸化マンガンまどの金属酸化物、黒鉛、活性炭およびフッ素系結着剤を主成分とする触媒組成物をネット状の集電体に圧着することにより構成される。

#### 【実施例】

# [0023]

次に、本発明の実施例を説明する。

# 《実施例1》

実施の形態 1 および 2 に示したようなコイン型 P R 2 3 3 0 タイプの空気電池および単3型アルカリ乾電池を作製し、それらの特性を評価した。

A 1 ; 5  $\sim$  7 0 p p m . B i ; 5 0  $\sim$  4 0 0 p p m . I n ; 1 0 0  $\sim$  8 0 0 p p m . C a ; 2  $\sim$  5 0 p p m . S n ; 1 0  $\sim$  4 0 0 p p m . P b ; 2  $\sim$  5 0 p p m .

[0024]

# 【表 1】

材料	亜鉛への添加元素	亜鉛形態
A1	Al	粉末
A2	Al, Bi	粉末
A3	Al, In	粉末
A4	Al, Ca	粉末
A5	Al, Sn	粉末
A6	AI, Pb	粉末
A7	Al, Bi, In	粉末
A8	Al, In, Ca	粉末
A9	Al, Sn, Pb	粉末
A10	Al, Bi, In, Ca	粉末
A11	Al, Bi, In, Sn	粉末
A12	Al, Bi, In, Pb	粉末
A13	Al, Bi, In, Ca, Sn	粉末
A14	Al, Bi, In, Ca, Sn, Pb	粉末
B1	Al	焼結多孔体
B2	Al, Bi	焼結多孔体
В3	Al, In	焼結多孔体
В4	AI, Ca	焼結多孔体
B5	AI, Sn	焼結多孔体
В6	AI, Pb	焼結多孔体
B7	Al, Bi, In	焼結多孔体
В8	Al, In, Ca	焼結多孔体
В9	AI, Sn, Pb	焼結多孔体
B10	Al, Bi, In, Ca	焼結多孔体
B11	Al, Bi, In, Sn	焼結多孔体
B12	Al, Bi, In, Pb	焼結多孔体
B13	Al, Bi, In, Ca, Sn	焼結多孔体
B14	AI, Bi, In, Ca, Sn, Pb	焼結多孔体
C1	AI	板
C2	AI, Bi	板
С3	Al, In	板
C4	AI, Ca	板
C5	AI, Sn	板
C6	Al, Pb	板
C7	AI, Bi, In	板
C8	AI, In, Ca	板
C9	AI, Sn, Pb	板
C10	AI, Bi, In, Ca	板
C11	Al, Bi, In, Sn	板
C12	Al, Bi, In, Pb	板
C13	Al, Bi, In, Ca, Sn	板
C14	Al, Bi, In, Ca, Sn, Pb	板

# [0025]

各電池を、20℃、相対湿度60%に保持した恒温槽に入れ、空気電池は160mA、アルカリ乾電池は1Aの電流で放電して、放電容量C1(mAh)を求めた。また、各電池の負極のZn重量から、理論容量C2(mAh)を計算した。放電容量C1の理論容量

C 2 に対する比率P (%)を下式(1)に基づき算出して、各電池の高率放電特性を評価した。P の値が大きい電池ほど、高率放電特性が良い電池である。また、空気電池は3 m A、アルカリ乾電池は50 m Aの電流で放電して電池容量を求めた。これらの結果を表2に示す。

$$P(\%) = (C1/C2) \times 100 \cdots \cdots (1)$$

[0026]

材料	電解液の添加物		空気電池		アルカリ乾電池		
	LiOH			故電容量		抗電容器	
	(wt%)	(wt%)	P(%)	(mAh)	P(%)	(mAh)	
A1	0	0	45	855	46	2223	
A2	0.01	0.0001	62	865	63	2249	
A3	0.05	0.0005	64	875	65	2275	
A4	0.08	0.0008	65	899	66	2337	
A5	0.1	0.001	91	920	93	2392	
A6	0.2	0.005	93	925	95	2405	
Α7	0.8	0.01	91	922	93	2397	
A8	1	0.05	92	919	94	2389	
A9	1.3	0.1	89	930	91	2418	
A10	1.5	0.15	88	925	90	2405	
A11	1.8	0.18	87	915	89	2379	
A12	2	0.2	86	905	88	2353	
A13	2.5	0.25	66	878	67	2283	
A14	3	0.3	62	869	63	2259	
B1	0	0	46	860	47	2236	
B2	0.01	0.0001	63	870	64	2262	
В3	0.05	0.0005	65	880	66	2288	
B4	0.08	0.0008	66	904	67	2350	
B5	0.1	0.001	92	925	94	2405	
B6	0.5	0.005	94	930	96	2418	
B7	0.8	0.01	92	927	94	2410	
B8	1	0.05	93	924	95	2402	
B9	1.3	0.1	90	935	92	2431	
B10	1.5	0.15	89	930	91	2418	
B11	1.8	0.18	88	920	90	2392	
B12	2	0.2	87	910	89	2366	
B13	2.5	0.25	67	883	68	2296	
B14	3	0.3	63	874	64	2272	
C1	0	0	48	868	49	2257	
C2	0.01	0.0001	65	878	66	2283	
С3	0.05	0.0005	67	888	68	2309	
C4	0.08	0.0008	68	912	69	2371	
C5	0.1	0.001	94	933	95	2426	
C6	0.5	0.005	96	938	97	2439	
C7	0.8	0.01	94	935	95	2431	
C8	1	0.05	95	932	96	2423	
C9	1.3	0.1	92	943	94	2452	
C10	1.5	0.15	91	938	93	2439	
C11	1.8	0.18	90	928	92	2413	
C12	2	0.2	89	918	91	2387	
C13	2.5	0.25	69	891	70	2317	
C14	3	0.3	65	882	66	2293	

# [0027]

表2から明らかなように、電解液にLiOHとアルミニウム化合物が共に添加されない場合は、添加されている場合に比較して、空気電池ではP値が50%以下と低く、アルカリ乾電池でもP(%)値は50%以下と低い。よって、少なくともアルミニウムを含有した亜鉛合金を活物質として含む負極、アルカリ電解液、および正極を備えた空気電池およびアルカリ乾電池においては、前記アルカリ電解液にLiOHとアルミニウム化合物が添加されることによって、ハイレート放電時において高放電容量を得ることができる。

# [0028]

LiOHとアルミニウム化合物の添加量としては、LiOHおよびアルミニウム化合物の添加量がそれぞれ、0.1wt%および0.001wt%より小さい場合や2wt%および0.2wt%より大きい場合は、P(%)値が60%台である。しかし、LiOHおよびアルミニウム化合物の添加量がそれぞれ、0.1wt%以上2wt%以下および0.01wt%以上0.2wt%以下であれば、P(%)値は85%以上と高く、ハイレート特性に優れることがわかる。

# [0029]

また、負極に用いる亜鉛合金に添加されるAl、Bi、In、Ca、Sn、Pbの各元素の亜鉛への添加量としては、 $20ppm\sim5000ppm$ 範囲であれば効果的にガス発生を防ぐことができる。 $50ppm\sim1000ppm$ 範囲であれば、さらに有効的にガス発生を抑制することができる。

# [0030]

# 《実施例2》

次に、負極に、A1、BiおよびInを含む合金を用いて、前記と同様にして空気電池およびアルカリ乾電池を作製した。電解液の添加物および電解液の亜鉛合金に対する重量比を表3に示す。なお、実施例1では、電解液の亜鉛合金に対する重量比は0.5である

これらの電池を、20℃、相対湿度60%に保持した恒温槽に入れ、空気電池は165 mA、アルカリ乾電池は1050 mAの電流で放電して、放電容量C1 を求めた。上と同様にして各電池の負極のZ n 重量から、理論容量C2 を計算し、放電容量C1 の理論容量C2 に対する比率P(%) を算出した。また、空気電池は2 mA、アルカリ乾電池は45 mAの電流で放電して電池容量を求めた。これらの結果を表3に示す。

# $[0\ 0\ 3\ 1]$

# 【表3】

	電解液の	の添加物	電解液/亜鉛合金	空気電池		アルカリ乾電池	
1	LiOH	AI(OH) <sub>3</sub>	电解液/里晒口亚(重量比)	P(%)	放電容量	P(%)	放電容量
	(wt%)	(wt%)	(主里儿)		(mAh)		(mAh)
A7	0.21	0.001	0.05	82	921	84	2579
A7	0.21	0.001	0.08	85	923	87	2584
A7	0.21	0.001	0.1	90	925	92	2590
A7	0.21	0.001	0.8	91	925	93	2590
A7	0.21	0.001	1.5	92	920	94	2576
A7	0.21	0.001	2	93	910	95	2548
A7	0.21	0.001	2.5	94	720	96	2016
A7	0.21	0.001	3	94	500	96	1400
B7	0.21	0.001	0.05	83	926	85	2592
B7	0.21	0.001	0.08	86	928	88	2597
B7	0.21	0.001	0.1	91	930	93	2603
B7	0.21	0.001	0.8	92	930	94	2603
B7	0.21	0.001	1.5	93	925	95	2589
B7	0.21	0.001	2	94	915	96	2561
B7	0.21	0.001	2.5	95	724	97	2026
B7	0.21	0.001	3	95	503	97	1407
C7	0.21	0.001	0.05	85	933	86	2612
C7	0.21	0.001	0.08	88	935	89	2618
C7	0.21	0.001	0.1	93	937	94	2624
C7	0.21	0.001	0.8	94	937	95	2624
C7	0.21	0.001	1.5	95	932	96	2610
C7	0.21	0.001	2	96	922	97	2581
C7	0.21	0.001	2.5	97	729	98	2042
C7	0.21	0.001	3	97	507	98	1418

# [0032]

表3から明らかなように、亜鉛合金に対する電解液の重量比率が、0.1より小さい場合は、空気電池およびアルカリ乾電池における、それぞれのP(%)値がともに80%台にとどまり、亜鉛合金に対する電解液の重量比率が、2より大きい場合は、空気電池およびアルカリ乾電池における、それぞれの放電電流2mAおよび45mAにおける放電容量が、それぞれ750mAh以下および2100mAh以下となった。

# [0033]

以上より、亜鉛合金に対する電解液の重量比率が、 $0.1\sim2$ の範囲では空気電池およびアルカリ乾電池における、それぞれのP(%)値が、9.0%以上と良好であり、空気電池およびアルカリ乾電池における、それぞれの放電電流  $2\,m\,A$  および  $4.5\,m\,A$  における放電容量が、それぞれ  $9.0\,0\,m\,A$  h 以上および  $2.5\,0\,0\,m\,A$  h 以上と良好であることがわかった。

# [0034]

また、負極に用いる亜鉛合金に添加されるA1、Bi、In、Ca、Sn、Pbの各元素の亜鉛への添加量としては、20 p p m~5000 p p m範囲であれば効果的にガス発生を防ぐことができる。50 p p m~1000 p p m範囲であればさらに有効的にガス発生を抑制することができる。

#### 【産業上の利用可能性】

[0035]

本発明は、負極活物質としてアルミニウムを含有する亜鉛合金を用いる空気電池やアルカリ乾電池等のアルカリ電池に適用されるものである。

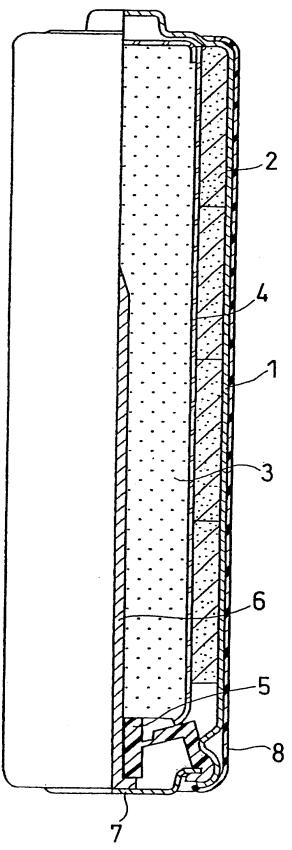
【図面の簡単な説明】

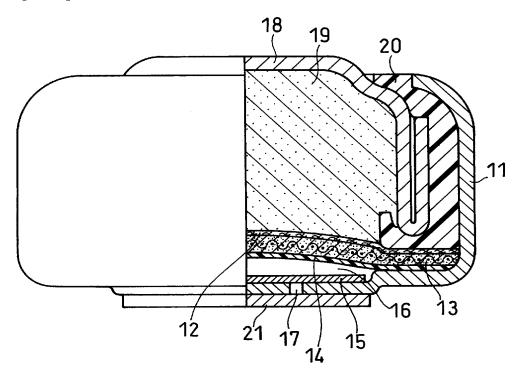
[0036]

【図1】本発明の実施の形態1にかかるアルカリ乾電池の一部を断面にした正面図である。

【図2】本発明の実施の形態2にかかる空気電池の一部を断面にした正面図である。

【書類名】図面【図1】





【書類名】要約書

【要約】

【課題】 電解液を改良して、高率放電特性に優れたアルカリ電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 少なくともアルミニウムを含有した亜鉛合金を活物質として含む負極、アルカリ電解液、および正極を備えるアルカリ電池において、アルカリ電解液はLiOHとアルミニウム化合物が添加されているKOH水溶液からなる。

【選択図】なし

# 出願人履歴

0000828 新規登録

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社